



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 33 139 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 17/00**  
C 09 D 133/04  
C 09 D 5/02  
C 09 D 11/02

②1 Aktenzeichen: 199 33 139.1  
②2 Anmeldetag: 19. 7. 1999  
④3 Offenlegungstag: 25. 1. 2001

DE 199 33 139 A 1

Best Available Copy

⑦1 Anmelder:  
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE  
  
⑦4 Vertreter:  
Zounek, N., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 65203 Wiesbaden

⑦2 Erfinder:  
Leichsenring, Thomas, Dipl.-Chem., 55129 Mainz, DE;  
Lifka, Thorsten, Dr., 65307 Bad Schwalbach, DE;  
Pink, Armin, 65719 Hofheim, DE; Konrad, Klaus  
Peter, Dr., 55457 Gensingen, DE; Schlosser,  
Hans-Joachim, Dr., 65207 Wiesbaden, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 Stabile Pigmentdispersion und damit hergestelltes strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial
- ⑤7 Die Erfindung betrifft eine Pigmentdispersion, die mindestens ein Polymer mit Polyvinylalkohol-, Polyvinylether- und/oder Polyvinylacetal-Einheiten sowie mindestens ein Polymer auf Acrylatbasis enthält, wobei das Gewichtsverhältnis allgemein 1 : 10 bis 10 : 1, bevorzugt 4 : 1 bis 1 : 4, beträgt. Verwendet wird diese Dispersion in positiv oder negativ arbeitenden sowie umkehrbaren strahlungsempfindlichen Gemischen zur Herstellung von Aufzeichnungsmaterialien.

DE 199 33 139 A 1

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein dispergiertes Farbpigment sowie ein strahlungsempfindliches Gemisch, das das dispergierte Farbpigment enthält. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer Schicht aus dem Gemisch. Das Aufzeichnungsmaterial ist insbesondere zur Herstellung von lithographischen Druckplatten vorgesehen.

Aufzeichnungsmaterialien mit eingefärbter strahlungsempfindlicher Schicht sind bekannt. Durch die Einfärbung sind Beschichtungsfehler, die bei der Herstellung der Materialien auftreten können, leichter erkennbar. Auch ist das bei der Entwicklung entstehende Bild besser sichtbar. Für die Einfärbung werden allgemein (unlösliche) Farbpigmente verwendet, nicht jedoch (lösliche) Farbstoffe. Denn Farbstoffe beeinflussen fast immer Photoreaktionen, die bei der bildmäßigen Bestrahlung des Aufzeichnungsmaterials ablaufen, und bewirken dadurch eine unerwünschte Änderung der Empfindlichkeit. Farbpigmente verhalten sich dagegen weitgehend inert und verändern die Empfindlichkeit nicht. Ihr Anteil in der strahlungsempfindlichen Schicht ist daher auch nicht besonders limitiert und kann in weiten Grenzen schwanken. Wenn sie, zusammen mit den übrigen Bestandteilen eines lichtempfindlichen Gemisches, in einem organischen Lösemittel dispergiert werden, neigen sie jedoch zum Zusammenklumpen, was zu Beschichtungsfehlern führt. Auch fallen die Pigmente häufig aus der Beschichtungsflüssigkeit aus und bilden einen Bodensatz. Die Beschichtungsflüssigkeiten sind dann nur für sehr kurze Zeit stabil und müssen praktisch sofort verarbeitet werden. Um die Lagerstabilität zu verbessern, werden die Pigmente gemäß der WO 82/02780 mit im wesentlichen amorphen Polyestern dispergiert, die anionische Gruppen enthalten. Durch die Dispergierung mit den Polyestern wird zudem die Viskosität der Pigmentdispersion herabgesetzt. Die anionischen Gruppen bewirken allerdings auch eine gesteigerte Löslichkeit in Wasser. Druckplatten, die in ihrer Druckschicht solche dispergierten Pigmente enthalten, zeigen daher besonders beim Naßoffsetdruck eine herabgesetzte Druckauflage.

Gegenstand der EP-A 695 971 ist ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von lithographischen Druckplatten, in dessen strahlungsempfindlicher Schicht ein in einer polymerisierbaren Verbindung dispergiertes Farbpigment enthalten ist. Das Dispergieren des Pigments erfolgt dabei in Gegenwart eines Polymers mit (mindestens) einer aliphatischen Doppelbindung in der Haupt- oder Seitenkette, beispielsweise eines Allylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymers. Durch die Dispergierung mit dem speziellen Polymer soll zudem eine höhere Empfindlichkeit des Aufzeichnungsmaterials erreicht werden. Die genannten Polymere sind jedoch allgemein wenig lagerstabil und nur in sehr stark alkalischen (pH 12,5) wäßrigen Entwicklern ausreichend, aber noch immer nicht gut löslich. Da sie zudem relativ weich sind, eignen sie sich nicht besonders für Hochauflagen-Druckplatten.

Das mit Wasser entwickelbare Aufzeichnungsmaterial gemäß der EP-A 738 931 enthält in der strahlungsempfindlichen Schicht einen Polyvinylalkohol, eine Diazoverbindung oder ein Diazoniumsalz, ein kationisches Tensid sowie ein metallfreies Phthalocyaninpigment. Das Pigment wird dabei in Wasser oder einem wäßrigen Lösemittelgemisch in Gegenwart des kationischen Tensids und des Polyvinylalkohols vordispergiert. Zur Herstellung des Aufzeichnungsmaterials wird das vordispergierte Pigment dann mit der Diazoverbindung oder dem Diazoniumsalz und weiterem Polyvinylalkohol vermischt, auf einen Träger in Form einer dünnen Schicht aufgebracht und die Schicht getrocknet. In Beschichtungsgemischen, die nicht auf Wasser basieren, sondern auf organischen Lösemitteln, sind die gemäß der EP-A 738 931 vordispergierten Pigmente jedoch nicht stabil. Sie bilden Ausflockungen oder erweisen sich sogar als gänzlich unlöslich.

Mit säuremodifizierten Polyvinylacetalen sind die Pigmente dispergiert, die in dem positiv oder negativ arbeitenden, strahlungsempfindlichen Gemisch gemäß der EP-A 519 591 eingesetzt werden. Das Gemisch ist in erster Linie zur Herstellung von Color-Proofs vorgesehen. Zur Herstellung von Druckplatten ist es weniger geeignet. Die Platten erreichen keine ausreichende Druckauflage und auch die Tonwertstabilität ist schlecht.

In der EP-A 778 497 sind Pigmentdispersionen wie auch damit hergestellte negativ arbeitende, strahlungsempfindliche Gemische offenbart. Die Pigmente sind insbesondere Kupferphthalocyanine. Sie werden in einem Lösemittelgemisch dispergiert, das einen aliphatischen ( $C_1$ - $C_8$ ) Alkohol, einen ( $C_1$ - $C_8$ ) Alkylenglykol-mono- oder -di- ( $C_1$ - $C_8$ ) Alkylether oder ein cyclisches Keton umfaßt. Die Dispersion erfolgt mit einem Polymer, das seinerseits durch die Umsetzung eines hydroxygruppenhaltigen Polymers mit einem Di- oder Polycarbonsäureanhydrid in Gegenwart eines als Katalysator wirkenden tertiären Amins erhalten wurde. Bevorzugte hydroxygruppenhaltige Polymere sind solche mit Vinylalkohol-Gruppen. Die lichtempfindliche Komponente ist ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt oder eine Kombination aus einer polymerisierbaren Verbindung und einem Photoinitiator. Durch die Pigmentdispersion heben sich die Bildbereiche kontrastreich ab von den Nichtbildbereichen, in denen die Schicht beim Entwickeln entfernt wurde. In Photopolymersystemen sind die Pigmentdispersionen jedoch häufig nicht stabil genug. Außerdem können sie die Forderungen nach guter Löslichkeit im Entwickler und hoher Druckauflage nicht gleichzeitig erfüllen. Wenn die Druckauflage ausreichend ist, dann ist die Löslichkeit im Entwickler so gering, daß sich Niederschläge bilden und umgekehrt.

Seit langem bekannt sind auch Dispersionen, die durch Vermischen eines Farbpigments mit einem Polyvinylacetal in der Schmelze, Extrudieren der Schmelze und anschließendes Vermahlen hergestellt wurden. Die dabei erhaltenen Pulver lassen sich gut in Alkoholen, Ketonen oder Ethern redispersieren. Auch wenn Alkylacrylat-Polymere und -Monomere sowie Initiatoren hinzugefügt werden, bleiben die Dispersionen stabil. Die Pigmentdispersionen sind in wäßrigalkalischen Entwicklern jedoch nur schlecht löslich. Dort bilden sie sehr schnell klebrige, unlösliche Rückstände.

In der EP-A 482 517 sind wasserdispergierbare Pffropfpolyvinylacetale beschrieben sowie deren Verwendung als Dispergiermittel. In den Pffropfpolyvinylacetalen sind Polyvinylalkohole auf eine Polyalkylenoxid- oder Polyurethangrundlage aufgepfropft. Damit hergestellte Pigmentdispersionen sind in alkoholischen und wäßrigen Medien gut verarbeitbar und neigen nur wenig zur Bildung von unlöslichen Niederschlägen in wäßrig-alkalischen Entwicklern. Druckplatten, die diese Pigmentdispersionen in der Druckschicht enthalten, zeigen jedoch eine verminderte Druckstabilität. Die farbannehmende Druckschicht wird relativ schnell abgenutzt, so daß nur eine geringe Druckauflage erreicht werden kann.

Häufig werden bei der Dispergierung der Pigmente Tenside hinzugefügt. Es sind jedoch auch Polymere entwickelt worden, mit denen sich tensidfreie Pigmentdispersionen herstellen lassen. So sind in der EP-A 594 026 Vinylacetal-Copolymere offenbart, die neben den Monomereinheiten aus Vinylacetal auch Einheiten aus Monomeren mit Alkalimetall-

Erdalkalimetall- oder Ammoniumsulfonatgruppen enthalten. Beschrieben ist auch deren Verwendung in lichtempfindlichen Schichten, Photodruckplatten oder Photoresists. Mit diesen Copolymeren hergestellte Dispersionen sind in wäßrigen Medien stabil, in nichtwäßrigen Medien kommt es dagegen häufiger zu Unverträglichkeiten mit anderen Bestandteilen von strahlungsempfindlichen Gemischen. Die Stabilität der mit diesen Pigmentdispersionen hergestellten Offsetdruckplatten und deren Druckauflage reichen jedoch allgemein nicht aus.

Ein Photoresistgemisch, mit dem sich Farbfiler für Flüssigkristallanzeigen herstellen lassen, ist in der EP-A 725 285 offenbart. Es enthält neben weiteren Bestandteilen eine polymerisierbare Acrylatverbindung, einen Photopolymerisationsinitiator und ein Farbpigment, das mit einem Polyamin, einem Polyacrylat, einem Polyurethan, einem Polycaprolactam, einem langkettigen Alkylpolyaminoamid, einem Polyisocyanat und/oder einem Polyester dispergiert ist. Schichten aus diesem Gemisch sind lichtecht, thermisch stabil, erlauben eine hohe Auflösung und haften auch gut am Substrat. Zur Herstellung von Druckplatten taugen sie jedoch nicht, denn ihre Druckstabilität ist zu gering.

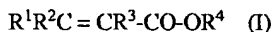
Es bestand daher nach wie vor die Aufgabe, eine Pigmentdispersion zu schaffen, die stabil ist und bei Lagerung keine Niederschläge bildet. Sie soll sich in strahlungsempfindlichen Gemischen, insbesondere photopolymerisierbaren, die in organischen Lösemitteln gelöst sind, gleichmäßig verteilen. In der damit hergestellten strahlungsempfindlichen Schicht soll der Pigmentanteil möglichst hoch sein, damit ein hoher Kontrast erreicht wird. In wäßrig-alkalischen Entwicklern sollen sich keine Niederschläge bilden. Eine weitere Aufgabe bestand darin, dispergierte, metallfreie Pigmente zur Verfügung zu stellen. Die verbrauchten wäßrigen Lösungen, die bei der Entwicklung von Aufzeichnungsmaterialien anfallen, die mit solchen metallfreien, vordispersierten Pigmenten hergestellt sind, dürfen dann in die öffentliche Abwasserentsorgung gegeben werden. Die fertige Druckplatte soll schließlich eine hohe Druckauflage zulassen.

Gelöst wird die Aufgabe, indem man zur Dispergierung des Pigments eine Mischung aus zwei verschiedenen Polymeren verwendet. Eines davon ist ein Polymer mit Polyvinylalkohol-, Polyvinylether- und/oder Polyvinylacetal-Einheiten. Es verleiht der Pigmentdispersion Stabilität und neigt kaum zur Gelbildung. Die Stabilität bleibt auch dann noch bestehen, wenn die Dispersion mit (weiteren) Bestandteilen von lichtempfindlichen Gemischen abgemischt wird. Beim späteren Drucken wirkt es sich jedoch weniger günstig aus. Der negative Effekt in der Druckschicht läßt sich jedoch überraschenderweise kompensieren durch ein zweites Polymer auf Acrylatbasis. Es bewirkt vorteilhafte Eigenschaften der Schicht beim Drucken, insbesondere hohe Druckstabilität und hohe Auflage. Es neigt jedoch zur Gelbildung und kann daher allein die Stabilität der Pigmentdispersion nicht sicherstellen.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein dispergiertes Pigment, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es mit einem Gemisch aus mindestens einem Polymer mit Polyvinylalkohol-, Polyvinylether- und/oder Polyvinylacetal-Einheiten und mindestens einem Polymer auf Acrylatbasis dispergiert ist. Das Gewichtsverhältnis der beiden Polymertypen zueinander wird so gewählt, daß eine Gelbildung sicher verhindert wird.

Das Pigment als solches ist bevorzugt ein Kupfer-, Nickel-, Zinn-, Titan-, Kobalt-, Blei-, Mangan- und Eisen-Phthalocyanin. Besonders bevorzugt ist ein metallfreies Phthalocyanin-Pigment (Pigment Blue 16, Color Index No. 74100).

Das Polymer auf Acrylatbasis umfaßt Einheiten aus Monomeren der Formel



wobei

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder eine Ethylgruppe stehen,

$R^3$  ein Wasserstoffatom, eine  $(C_1-C_{10})$ Alkyl- oder eine  $(C_6-C_{10})$ Arylgruppe ist, und

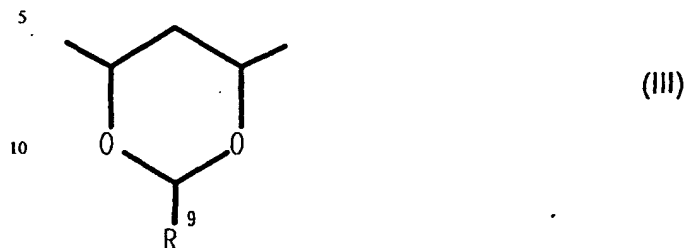
$R^4$  ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxy- oder  $(C_1-C_6)$ Alkoxygruppe(n) substituierte geradkettige oder verzweigte  $(C_1-C_{10})$ Alkyl-, eine geradkettige oder verzweigte  $(C_3-C_{10})$ Alkenyl-, eine  $(C_4-C_7)$ Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls mit einer  $(C_8-C_{12})$ Aralkenyl- und/oder  $(C_3-C_{10})$ Alkenylgruppe substituierte  $(C_6-C_{12})$ Arylgruppe ist.

$R^3$  ist bevorzugt eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Phenyl-, [1]Naphthyl- oder [2]-Naphthylgruppe.  $R^4$  ist bevorzugt eine Methyl-, Ethyl-, 2-Hydroxy-ethyl-, Propyl-, 3-Hydroxy-propyl-, Isopropyl-, Allyl-, Butyl-, Isobutyl-, sec.-Butyl-, But-2- oder -3-enyl-, Pentyl-, 3-Methyl-butyl-, 3-Methyl-but-2-enyl-, Pent-2-, -3- oder -4-enyl-, Hexyl-, 2-, 3- oder 4-Methyl-pentyl-, 2- oder 3-Ethyl-butyl-, Hex-2-, -3-, -4-, -5-enyl-, Cyclohexyl-, Allylphenyl-, Styryl- oder 2-, 3- oder 4-Styryl-phenyl-Gruppe.

Bevorzugt ist das Polymer auf Acrylatbasis ein Co- oder Terpolymer, das Einheiten aus zwei oder drei verschiedenen Monomeren der Formel (I) enthält. Besonders bevorzugt sind Co- und Terpolymere, die Einheiten aus Monomeren mit  $R^4 = H$  neben Einheiten aus Monomeren mit  $R^4 \neq H$  enthalten. Ein besonders bevorzugtes Copolymer dieser Art ist beispielsweise ein Methacrylsäure/Methylmethacrylat-Copolymer, während ein bevorzugtes Terpolymer dieser Art beispielsweise ein Methacrylsäure/(2-Hydroxy-ethyl)-methacrylat/Allylmethacrylat- oder ein Methacrylsäure/Methylmethacrylat/Butyl- oder Hexylmethacrylat-Terpolymer ist. Vorzugsweise umfaßt das Polymer auf Acrylatbasis neben den Einheiten aus Monomeren der Formel (I) keine Einheiten aus anderen Monomeren. Falls solche Einheiten aus anderen Monomeren jedoch vorhanden sind, so beträgt deren Anteil allgemein nicht mehr als 50 mol-%. Solche anderen Monomere sind beispielsweise Styrol, Styrolerivate, Maleinsäureanhydrid oder Maleimid.

Die genannten Co-, Ter- oder höheren Mischpolymere sind allgemein statistisch aufgebaut, d. h. es sind keine Blockcopolymere. Sie haben allgemein ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 1.000 bis 1.000.000, bevorzugt von 3.000 bis 500.000, besonders bevorzugt von 5.000 bis 200.000.

Das Polymer mit Polyvinylalkohol-, Polyvinylether- und/oder Polyvinylacetal-Einheiten umfaßt oder besteht aus Einheiten mindestens einer der Formeln (II) und (III)



15 wobei

$\text{R}^5$  bis  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )Alkylgruppe stehen,  
 $\text{R}^8$  ein Wasserstoffatom, eine ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ )Alkylgruppe, eine gegebenenfalls endständig mit einer Carboxygruppe substituierte ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ )Alkanoyl-, ( $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ )Alkenoyl- oder ( $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ )Alkinoylgruppe, eine Gruppe der Formel  $-\text{[CHR}^{10}\text{-CH}_2\text{-O]}_m\text{-H}$  oder  $-\text{CH}_2\text{[CHR}^{10}\text{-CH}_2\text{-O]}_o\text{-H}$ , worin die Reste  $\text{R}^{10}$  identisch oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom oder  
 20 eine Methylgruppe stehen und m und o ganze Zahlen von 1 bis 20 darstellen, oder eine mit einer oder mehreren Hydroxy- und/oder Carboxygruppe(n) substituierte ( $\text{C}_7$ - $\text{C}_{11}$ )Aroylgruppe ist,  
 $\text{R}^9$  ein Wasserstoffatom, eine ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ )Alkylgruppe oder eine Gruppe der Formel  $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n\text{-H}$ , worin n eine ganze Zahl von 1 bis 20 darstellt, ist.

Die Reste  $\text{R}^5$  bis  $\text{R}^7$  stehen insbesondere für ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-,  
 25 Isobutyl- und/oder sec.-Butylgruppe.  $\text{R}^8$  ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, 3-Methyl-butyl-, Hexyl-, 2-, 3- oder 4-Methyl-pentyl-, Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, But-2- oder -3-enoyl-, Pentanoyl, Pent-2-, -3- oder -4-enoyl-, Hexanoyl-, Hex-2-, -3-, -4-, -5- oder -6-enoyl, Heptanoyl-, Hydroxybenzoyl-, Dihydroxybenzoyl-, Trihydroxybenzoyl-, Carboxy-hydroxy-benzoyl-, Di-carboxybenzoyl-, Tricarboxybenzoyl, Carboxyl[1]- oder [2]naphthoyl-, Carboxyacetyl-, 3-Carboxy-propionyl-, 4-Carboxy-pentanoyl-, 3-Carboxy-acryloyl-, 4-Carboxy-but-2- oder -3-enoyl- oder eine Carboxypropioloylgruppe ( $-\text{CO}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ ).

Das Polymer mit Einheiten aus Monomeren der Formeln (II) und/oder (III) hat allgemein ein mittleres Molekulargewicht  $\text{M}_w$  von 1.000 bis 2.000.000, bevorzugt 3.000 bis 1.000.000, besonders bevorzugt 5.000 bis 500.000.

Das Gewichtsverhältnis der Polymere mit Polyvinylalkohol-, Polyvinylether- und/oder Polyvinylacetal-Einheiten zu  
 35 den Polymeren auf Acrylatbasis beträgt allgemein 1 : 10 bis 10 : 1, bevorzugt 4 : 1 bis 1 : 4, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen dispergierten Pigmente erfolgt in an sich bekannter Weise. Als besonders günstig hat sich ein zweistufiges Verfahren erwiesen. In der ersten Stufe werden die Pigmente, die Bindemittel, die Lösemittel sowie gegebenenfalls auch die Dispergierhilfsmittel, in einer Rührvorrichtung (beispielsweise einem Turborührer  
 40 oder einem Dissolver) etwa 15 min bis etwa 1 h lang verrührt. Danach wird in einer Kugelmühle unter Verwendung von Kugeln mit einem Durchmesser von etwa 1 mm (bevorzugt sind Kugeln aus Glas- oder Keramik oder einem anderen harten und inerten Material, das wenig Abrieb zeigt) dispergiert. Diese Stufe beansprucht mehrere Stunden und wird gegebenenfalls mehrfach durchgeführt. Zum Schluß werden die zum Mahlen verwendeten Kugeln durch Filtration abgetrennt. Das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Dispersionsbindemittel liegt allgemein bei 1 : 3 bis 3 : 1, bevorzugt 2 : 1  
 45 bis 1 : 2.

Die erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen sind in erster Linie vorgesehen als Bestandteil der strahlungsempfindlichen Schicht in Aufzeichnungsmaterialien für die Herstellung von Druckplatten, speziell von Flachdruckplatten. Ganz besonders sind sie geeignet für negativ arbeitende Aufzeichnungsmaterialien mit einer Schicht aus einem photopolymerisierbar Gemisch. Sie können aber auch eingesetzt werden in positiv arbeitenden Gemischen (die als strahlungsempfindliche Komponente beispielsweise ortho-Chinondiazide oder eine Kombination aus säurespaltbaren Verbindungen und  
 50 Verbindungen, die unter der Einwirkung von aktinischer Strahlung eine zu deren Spaltung ausreichende Säure bilden, enthalten), in umkehrbaren Gemischen (positiv  $\rightarrow$  negativ) oder in negativen, vernetzte Diazoharze enthaltenden Gemischen. Die damit hergestellten strahlungsempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien sind u. a. für die Herstellung von Hochdruck-, Tiefdruck- und Siebdruckformen brauchbar. Die vordispergierten Pigmente lassen sich jedoch auch in einer Vielzahl an anderen Materialien einsetzen. Dazu zählen beispielsweise Photoresistgemische, härtbare Druckfarben, härtbare Tinten für Ink-jet-Drucker, Beschichtungen von Schichtübertragungsmaterialien und elektrophotographische Toner.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein negativ arbeitendes, strahlungsempfindliches Gemisch, das die beschriebenen vordispergierten Pigmente enthält, sowie ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer Schicht aus diesem Gemisch.

60 Das strahlungsempfindliche Gemisch enthält als wesentliche Bestandteile a) mindestens ein polymeres Bindemittel, das in organischen Beschichtungslösemitteln löslich, in Wasser unlöslich, in wäßrig-alkalischen Lösungen dagegen löslich oder zumindest quellbar ist, b) mindestens eine additionspolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindung, c) mindestens einen Photopolymerisationsinitiator sowie d) mindestens eine der erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen.

Besonders geeignete polymere Bindemittel a) sind solche mit seitenständigen Carboxygruppen. Dazu zählen Copolymere mit Einheiten aus (Meth)acrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäurehalbester, aber auch Polymere mit Hydroxy-, Sulfo-, Phosphono-, Sulfamoyl- oder Polyalkoxylatgruppen, von denen einige oder alle mit cyclischen Di- oder Polycarbonsäureanhydriden umgesetzt sind. Die polymeren Bindemittel haben allgemein ein mittleres Molekulargewicht  $\text{M}_w$   
 65 von 500 bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 200.000, und eine Säurezahl von 10 bis 250, bevorzugt 20 bis 200. Zu nennen

sind besonders Co- und Mischpolymere der (Meth)acrylsäure, der Crotonsäure und der Vynlessigsäure. Als Comonomere zur Herstellung der Co- und Mischpolymere eignen sich besonders Alkyl(meth)acrylate, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, Allyl(meth)acrylate und/oder (Meth)acrylnitril. Der Begriff "(Meth)acrylsäure" steht dabei als eine Abkürzung für "Acrylsäure und/oder Methacrylsäure". Entsprechendes gilt für ". . . (meth)acrylat", "(Meth)acrylnitril" usw.

Als Bindemittel erwähnenswert sind darüber hinaus Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls substituierten Styrolen, Olefinen (insbesondere  $\alpha$ -Olefine), Vinyliethern und/oder Vinylestern. Die Maleinsäureanhydridgruppen können auch in Estern umgewandelt sein. Der Anteil der Bindemittel a) beträgt allgemein 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungsempfindlichen Gemisches.

Die polymerisierbaren Verbindungen b) sind allgemein ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt (Meth)acrylsäureester von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen. Zu nennen sind besonders Ethylenglykol-di(meth)acrylat, Di-, Tri-, Tetra- oder Pentaethylenglykol-di(meth)acrylat, (Meth)acrylate von Trimethylethan oder -propan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit oder von mehrwertigen alicyclischen Alkoholen. Mit Vorteil lassen sich auch Umsetzungsprodukte von Mono- oder Diisocyanaten mit Partialestern von mehrwertigen Alkoholen einsetzen(?).

Geeignet sind schließlich auch polymerisierbare Verbindungen, die zusätzlich photooxidierbare Gruppen, gegebenenfalls auch Urethangruppen, enthalten. Die photooxidierbaren Gruppen sind allgemein Amino-, Harnstoff oder Thiogruppen, die auch Bestandteil von heterocyclischen Ringen sein können. Besonders geeignete photooxidierbare Gruppen sind Triethanolamino-, Triphenylamino-, Thioharnstoff-, Imidazol-, Oxazol-, Thiazol-, Acetylaceton-, N-Phenyl-glycin- und Ascorbinsäuregruppen. Von diesen polymerisierbaren Verbindungen sind die mit primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen bevorzugt. Der Anteil der polymerisierbaren Verbindungen (Monomere) b) beträgt allgemein 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungsempfindlichen Gemisches.

Der Photoinitiator c) kann aus einer Reihe von Substanzklassen ausgewählt sein. Geeignet sind insbesondere Derivate des Benzophenons, Acetophenons, Benzoinen, Benzils, Fluorenons, Thioxanthons, Acridins oder Chinazolins sowie von mehrkernigen Chinonen. Erwähnung verdienen ferner Trichlormethyl-s-triazine, 2-Halogenmethyl-5-vinyl-[1,3,4]oxadiazol-Derivate, mit Trichlormethylgruppen substituierte Halogenoxazole und Trihalogenmethylgruppen enthaltende Carbonylmethylenheterocyclen (wie in der DE-A 33 33 450 beschrieben). Geeignet sind schließlich auch Alkyl-bis-acylphosphinoxide, Alkylaryl-bis-acylphosphinoxide, Titanocene, Ferrocene, Azidosulfonylphenylphthalimide, Ketoximether und Oniumverbindungen (insbesondere Diaryliodonium-, Diazonium- oder Sulfoniumverbindungen). Zur weiteren Steigerung der Empfindlichkeit kann das Gemisch zusätzlich noch einen oder mehrere Co-Initiator(en) enthalten. Sehr effektiv ist beispielsweise die Kombination von Titanocenen mit Trichlormethyl-s-triazinen, von Titanocenen mit Ketoximethern, von Acridinen mit Trichlormethyl-s-triazinen, sowie von Titanocenen und Ferrocenen. Eine weitere Empfindlichkeitssteigerung kann durch die Zugabe von Dibenzalacetone- oder Aminosäurederivaten erreicht werden. Der Anteil der Photoinitiatoren einschließlich eventuell vorhandener Coinitiatoren beträgt allgemein 0,01 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 10,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungsempfindlichen Gemisches.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften kann das Gemisch ferner Inhibitoren und Steuersubstanzen enthalten. Dazu gehören Benzophenonverbindungen, Phosphorverbindungen, Cycloacetale, Chinone, Chinoline, Naphthochinone, Anthrachinone, Ether, sterisch gehinderte Amine, Benzothiazole, Thiurame, Thiocarbamate, Phenole, Naphthole, Benzimidazole, Mercaptobenzimidazole und Phenylendiamine. Der Anteil der Inhibitoren und/oder Steuersubstanzen beträgt allgemein 0,001 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 5,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungsempfindlichen Gemisches.

Das Gemisch kann weiterhin Sensibilisatorfarbstoffe enthalten, die es für den Wellenlängenbereich empfindlich macht, in dem eingestrahlt werden soll. Das können insbesondere photoreduzierbare Xanthen-, Fluoren-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Oxazin-, Cumann-, Pyronin-, Porphyrin-, Acridin-, Azo-, Disazo-, Cyanin-, Merocyanin-, Diarylmethyl-, Triarylmethyl-, Anthrachinon-, Phenylendiamin-, Benzimidazol-, Fluorochrom-, Chinolin-, Tetrazol-, Naphthol-, Benzidin-, Rhodamin-, Indigo-, Spiroboran- und/oder Indanthrenfarbstoffe sein. Der Anteil der Sensibilisatorfarbstoffe beträgt allgemein 0,01 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungsempfindlichen Gemisches.

Der Anteil der erfindungsgemäßen Pigmentdispersion beträgt allgemein 0,5 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 7,0 Gew.-%, wiederum jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungsempfindlichen Gemisches.

Neben den erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen können noch andere Farbstoffe oder Pigmente enthalten sein. Brauchbar sind beispielsweise Phthalocyanin-, Rhodamin-, Triarylmethan-, Azo-, Disazo-, Anthrachinon-, Naphthol-, Indanthron- und Phenylendiamin-Farbstoffe sowie anorganische Farbpigmente und Pigmente wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid und Spezialpigmente mit Glanzeffekten.

Schließlich kann die Schicht auch noch Weichmacher, Steuersubstanzen, Bestrahlungsindikatoren, oberflächenaktive Mittel und/oder Netzmittel enthalten.

Um das Gemisch auf ein Substrat aufzutragen, wird (mindestens) ein geeignetes organisches Beschichtungslösemittel zu dem Gemisch hinzugefügt. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Aceton, Butanon, Cyclohexan, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Toluol, Ethylenglykol-monomethylether oder -monoethylether, Ethylenglykol-monomethylether-acetat, Propylenglykol-monomethylether-acetat, Propylenglykol-monobutylether-acetat, 3-Methoxy-propylacetat, Dimethylsulfoxid,  $\gamma$ -Butyrolacton, N,N-Dimethyl-formamid, Methyl- oder Ethyllactat sowie Gemische davon. Der Feststoffanteil in den Beschichtungslösungen bzw. -dispersionen beträgt allgemein 2 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsflüssigkeit.

Für Druckformen geeignete Träger (= Substrate) bestehen vorzugsweise aus Metall, insbesondere aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, Stahl, Zink, Kupfer, Metall-Legierungen oder Metallkomposita, z. B. Bimetallträgern aus Aluminium und Kupfer. Sie können aber auch aus Kunststoff, insbesondere Polyethylenterephthalat (PET), Cellulo-

seacetat, Polyamid oder Polyester bestehen. Träger für Siebdruckschablonen bestehen insbesondere aus Perlongaze. Das erfindungsgemäße Gemisch kann auch zur Herstellung von Photoresistbildern in der Halbleiterproduktion eingesetzt werden. In diesem Fall ist der Träger in der Regel ein Silicium-Wafer. Die Oberfläche des Trägers ist in vielen Fällen vorbehandelt. So können Aluminiumträger mechanisch, chemisch und/oder elektrochemisch aufgeraut, anodisch oxidiert und/oder hydrophiliert sein. Die Vorbehandlung bewirkt vor allem eine bessere Haftung der strahlungsempfindlichen Schicht an dem Substrat. Bei Druckplatten für den Naß-Offsetdruck bewirkt sie daneben eine bessere Wasserannahme und ein besseres Wasserhaltevermögen in den Nichtbildbereichen (das sind die Bereiche, in denen der Träger durch das Entwickeln freigelegt ist). Durch die Vorbehandlung kann ferner das Reflexionsvermögen des Trägers herabgesetzt werden (Lichthofschutz). Diese Wirkung läßt sich auch erreichen, wenn direkt auf den Träger eine Schicht mit Bindemitteln, Pigmenten und gegebenenfalls Additiven aufgebracht ist.

Die Beschichtungsflüssigkeit wird auf den Träger aufgebracht nach Verfahren, die dem Fachmann an sich bekannt sind. Dabei wird die Flüssigkeit durch Aufgießen, Aufsprühen, Eintauchen, Antrag mittels Walzen oder auf ähnliche Weise aufgebracht. Das Beschichtungslösemittel wird anschließend durch Trocknen weitgehend oder vollständig entfernt. Nach dem Trocknen beträgt das Gewicht der strahlungsempfindlichen Schicht allgemein etwa 0,5 bis 3,0 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 0,6 bis 2,0 g/m<sup>2</sup>.

Auf die strahlungsempfindliche Schicht kann noch eine Deckschicht aufgetragen werden, die für die bildmäßig einwirkende Strahlung transparent ist. Eine solche Schicht besteht üblicherweise aus wasserlöslichen oder in Wasser emulgierbaren Polymeren, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder anderen wasserlöslichen Polymeren. Sie kann daneben noch Netzmittel, Haftvermittler, Entschäumer, Farbstoffe oder andere Additive enthalten. Das Gewicht der Deckschicht beträgt typischerweise 0,5 bis 5,5 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 1,0 bis 2,5 g/m<sup>2</sup>.

Um ein Bild in der strahlungsempfindlichen Schicht zu erzeugen, kann das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial durch eine Vorlage hindurch, die ein entsprechendes Positiv- oder Negativ-Bild trägt, bestrahlt werden. Dazu eignet sich besonders Licht bzw. Strahlung aus Röhren-, Xenonimpuls- oder Xenonbogenlampen, aus metallhalogenid-dotierten Quecksilberdampf-Hochdrucklampen oder aus Kohlebogenlampen. Das bildmäßige Bestrahlen kann in üblichen Projektions- und Vergrößerungsgeräten erfolgen, aber auch durch Kontaktbelichtung (dabei wird die Vorlage direkt auf dem Aufzeichnungsmaterial positioniert). Auch mit dem kohärenten Licht eines Lasers kann bildmäßig bestrahlt werden. Der Laserstrahl kann computergesteuert sein, so daß eine besondere Belichtungsmaske zur Erzeugung eines Bildes nicht erforderlich ist. Laserstrahlen mit einer ausreichenden Energiedichte liefern beispielsweise Argon-Ionenlaser, Krypton-Ionenlaser, Farbstofflaser, Festkörperlaser, Helium-Cadmium-Laser und Helium-Neon-Laser. Die Wellenlänge der Laserstrahlen liegt allgemein zwischen 250 und 1100 nm, insbesondere zwischen 350 und 700 nm.

Die bildmäßig bestrahlten Aufzeichnungsmaterialien lassen sich dann mit einer üblichen wäßrig-alkalischen Lösung entwickeln. Der Entwicklungsvorgang kann durch Bürsten oder andere mechanische Vorrichtungen unterstützt werden.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert. Die Bezeichnung "Gt" steht darin für "Gewichtsteil(e)". Prozente sind Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben.

#### Beispiele

Die folgenden Bindemittel wurden eingesetzt:

##### Bindemittel 1

Zu seiner Herstellung wurden 7,8 g Methacrylsäure, 7,8 g (2-Hydroxy-ethyl)methacrylat und 44,4 g Allylmethacrylat in 540 g Butanon (= Methyl-ethyl-keton, MEK) gelöst. Die Lösung wurde dann auf 70°C erwärmt und 0,82 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) in 2 gleichen Portionen im Abstand von 4 Stunden zugegeben. Insgesamt wurde die Lösung 8 Stunden lang unter Stickstoff-Atmosphäre bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

##### Bindemittel 2

7,91 g Methacrylsäure und 52,09 g Methylmethacrylat wurden in 540 g MEK gelöst und die Lösung anschließend auf 80°C erwärmt. Zu der erwärmten Lösung wurde dann 1,01 g AIBN in 2 gleichen Portionen im Abstand von 2 Stunden gegeben. Nach insgesamt 5 h Rühren unter Stickstoff-Atmosphäre wurde die Lösung dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

##### Bindemittel 3

8,9 g Methacrylsäure, 27,4 g Methylmethacrylat und 23,7 g Hexylmethacrylat wurden in 540 g MEK gelöst und die Lösung anschließend auf 80°C erwärmt. Zu der erwärmten Lösung wurden dann 0,85 g AIBN in 2 gleichen Portionen im Abstand von 3 Stunden gegeben. Nach insgesamt 6 h Rühren unter Stickstoff-Atmosphäre wurde die Lösung dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

##### Bindemittel 4

Polyvinylbutyral (®Mowital B30T der Clariant Deutschland GmbH).

##### Bindemittel 5

51 g Polyvinylbutyral (®Mowital B30T) und 13,5 g Trimellitsäureanhydrid wurden in 269 g MEK gelöst und in Ge-

# DE 199 33 139 A 1

genwart von 1,8 g Triethylamin bei 80°C 5 Stunden lang zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmischung wurde dann auf etwa 50°C abgekühlt und mit 165 g  $\gamma$ -Butyrolacton versetzt. Unter Rühren wurde sie dann weiter auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Lösung enthält 13% an Bindemittel 5.

## Bindemittel 6

5

75 g Polyvinylbutyral (®Mowital B60T) und 6,75 g Maleinsäureanhydrid wurden in 506 g MEK gelöst. In Gegenwart von 1,2 g Triethylamin wurde die Lösung dann 5,5 Stunden lang unter Rückfluß bis zum Sieden erwärmt (etwa 80°C). Nach dem Abkühlen auf etwa 40°C wurden 75 g wasserfreies Ethanol zugegeben und die Lösung weitere 30 min unter Rühren bis auf Raumtemperatur gekühlt. Diese Lösung enthält 12,3% an Bindemittel 6.

10

## Herstellung der Dispersion

Die jeweilige Pigmentdispersion wurde hergestellt, indem die Komponenten mit einem Turborührer oder einem Dissolver bei 3.000 bis 5.000 Umdrehungen pro min 30 min lang verrührt und dann mit Glas- oder Keramikugeln (Durchmesser ca. 1 mm) 4 Stunden lang dispergiert wurden. Anschließend wurden die Kugeln abfiltriert. Die Zusammensetzung der verschiedenen Dispersionen ist in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

15

## Beispiel 13

20

Bindemittel 3 wurde in Wasser ausgefällt, filtriert, gewaschen und getrocknet. Das dabei erhaltene Produkt wurde dann in der Schmelze mit Pigment (®Hostaperm B2G der DyStar GmbH & Co. KG, Frankfurt) im Gewichtsverhältnis 1 : 1 vermischt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt fein gemahlen.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

| Komponenten<br>(in Gewichtsteilen)        | Beispiele |     |     |     |     |     |       |     |     |       |     |       |
|---|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-------|-----|-------|
|   | 1         | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7     | 8   | 9   | 10    | 11  | 12    |
| Bindemittel 1                             | 250       |     |     |     |     |     |       |     |     |       | 125 | 125   |
| Bindemittel 2                             |           | 250 |     |     |     |     |       |     | 125 | 125   |     |       |
| Bindemittel 3                             |           |     | 250 |     |     |     | 125   | 125 |     |       |     |       |
| Bindemittel 4                             |           |     |     | 25  |     |     | 12,5  |     |     |       |     |       |
| Bindemittel 5                             |           |     |     |     | 192 |     |       | 96  | 96  |       | 96  |       |
| Bindemittel 6                             |           |     |     |     |     | 203 |       |     |     | 101,5 |     | 101,5 |
| Heliogen Blau D 7490*                     | 25        | 25  | 25  | 25  | 25  | 25  | 25    | 25  | 25  | 25    | 25  | 25    |
| Methoxypropanol                           | 225       | 225 | 225 | 450 | 283 | 272 | 362,5 | 279 | 279 | 273,5 | 279 | 273,5 |
| Edaplan 10%ig **                          |           |     |     |     |     |     |       |     |     |       |     | 0,2   |
| Gesamtfeststoff (in %)                    | 10        | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10    | 10  | 10  | 10    | 10  | 10    |
| Zustand der Dispersion<br>nach 24 Stunden | 1         | 2   | 3   | +   | +   | +   | +     | +   | +   | +     | +   | +     |

\* Cu-freies Phthalocyaninpigment, Pigment Blue 16, C.I. 74100 (BASF)

\*\* Siliconethoxylat in Methoxypropanol (Münzing)

+ = stabil, keine Veränderung

2 = Gel, 2 Phasen

1 = Gel, einsetzende Phasenbildung

3 = Gel, thixotrop, redispersierbar



Tabelle 2

| Komponenten<br>(in Gewichtsteilen)        | Beispiele |     |     |       |       |       |     |       |      |     |
|---|-----------|-----|-----|-------|-------|-------|-----|-------|------|-----|
|   | 14        | 15  | 16  | 17    | 18    | 19    | 20  | 21    | 22   | 23  |
| Bindemittel 1                             |           |     |     |       | 187,2 | 62,5  |     |       |      |     |
| Bindemittel 2                             | 187,5     | 150 | 100 | 62,5  |       |       | 125 | 125   | 62,5 | 250 |
| Bindemittel 5                             | 48        | 77  | 115 | 144   |       |       | 96  | 96    | 48   | 192 |
| Bindemittel 6                             |           |     |     |       | 51    | 152   |     |       |      |     |
| Heliogen Blau D 7490*                     | 25        | 25  | 25  | 25    | 25    | 25    | 50  | 12,5  | 12,5 | 50  |
| Methoxypropanol                           | 239,5     | 248 | 260 | 268,5 | 236,5 | 260,5 | 479 | 266,5 | 377  | 8   |
| Gesamtfeststoff (in %)                    | 10        | 10  | 10  | 10    | 10    | 10    | 10  | 7,5   | 5    | 20  |
| Zustand der Dispersion<br>nach 24 Stunden | +         | +   | +   | +     | +     | +     | +   | +     | +    | +   |

## Herstellung der strahlungsempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien

Unter Verwendung von Pigmentdispersionen aus den vorhergehenden Beispielen wurden Beschichtungslösungen der in Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzung hergestellt, die dann auf einen aufgerauten, anodisierten und mit einem Hydrophilierungsmittel vorbehandelten Aluminiumträger aufgebracht wurden. Nach dem Trocknen hatte die strahlungsempfindliche Schicht ein Gewicht von etwa  $1,8 \text{ g/m}^2$ . Auf die strahlungsempfindliche Schicht wurde anschließend eine Lösung aus

3,3 Gt Polyvinylalkohol (12% Restacetatgehalt),  
1,5 Gt Polyvinylpyrrolidon und  
95,0 Gt Wasser aufgebracht.

5 Nach dem Trocknen hatte die Deckschicht (Overcoat) ein Gewicht von 2,5 g/m<sup>2</sup>. Bildmäßig bestrahlt wurden die Aufzeichnungsmaterialien dann mit einem Laserbelichter <sup>®</sup>Agfa Polaris 100 bei einer Auflösung von 1200 dpi mit einer Laserenergie von 25 mW.

Die Entwicklung erfolgte mit einer Lösung aus

1,0 Gt Trinatriumcitrat  $\times$  2 H<sub>2</sub>O,  
2,0 Gt 2-Hydroxy-propylamin,  
10 1,4 Gt Benzylalkohol,  
1,5 Gt Natrium-cumolsulfonat,  
0,04 Gt Natrium-metasilikat  $\times$  5 H<sub>2</sub>O,  
0,02 Gt Fettalkohol-polyglykoether,  
0,03 Gt Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure und  
15 94,04 Gt Wasser.

Die Entwicklung selbst erfolgte in einer Entwicklungsmaschine VSO 85 von Glunz & Jensen. In dieser Maschine wird die Entwicklerlösung mit Hilfe von Düsen auf die Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials aufgesprüht und durch eine oszillierende Bürste verteilt. Die löslichen Bereiche der Schicht werden dabei ausgerieben.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

| Komponenten<br>(in Gewichtsteilen)    | Beispiele |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |     |
|---------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|-----|
|                                       | 24        | 25    | 26    | 27    | 28    | 29    | 30    | 31    | 32    | 33    | 34    | 35    |  |     |
| Bindemittel 1                         | 13        |       | 13    |       |       | 13    |       |       | 13    |       |       |       |  |     |
| Bindemittel 2                         |           | 13    |       | 13    | 13    |       | 13    | 13    |       | 13    | 13    | 13    |  |     |
| Dispersion Beispiel 1                 | 1,0       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |     |
| Dispersion Beispiel 2                 |           | 1,0   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |     |
| Dispersion Beispiel 5                 |           |       | 1,0   | 1,0   |       |       |       |       |       |       |       |       |  |     |
| Dispersion Beispiel 7                 |           |       |       |       | 1,0   |       |       |       |       |       |       |       |  |     |
| Dispersion Beispiel 9                 |           |       |       |       |       | 1,0   | 1,0   |       |       |       |       |       |  | 3,0 |
| Dispersion Beispiel 10                |           |       |       |       |       |       |       | 1,0   |       |       |       |       |  |     |
| Dispersion Beispiel 13                |           |       |       |       |       |       |       |       | 0,1   | 0,1   | 0,3   |       |  |     |
| Monomer 1 ***                         | 10        | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 7     | 7     |  |     |
| Monomer 2 ****                        |           |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 0,9   | 0,9   |  |     |
| Irgacure 784                          | 0,20      | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  |  |     |
| Triazin *****                         | 0,02      | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  |  |     |
| Ethyleosin                            | 0,20      | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  | 0,20  |  |     |
| Methoxypropanol                       | 35,58     | 35,58 | 35,58 | 35,58 | 35,58 | 35,58 | 35,58 | 35,58 | 35,58 | 35,58 | 37,68 | 37,68 |  |     |
| Gesamtfeststoff (in %)                | 8,033     | 8,033 | 8,033 | 8,033 | 8,033 | 8,033 | 8,033 | 8,033 | 8,033 | 8,033 | 8,367 | 8,367 |  |     |
| Stabilität der Lösung nach 48 Stunden | -         | ---   | ++    | ++    | ++    | ++    | ++    | ++    | +     | +     | +     | ++    |  |     |

\*\*\* Monomer nach EP 447 930    30% in Methyläthylketon    \*\*\*\* Polyethylenglykoldimethacrylat    \*\*\*\*\* (Bis-trichlormethyl)-(phenylstyryl)-s-triazin

Die mit den Beschichtungszusammensetzungen gemäß den Beispielen 24 bis 35 hergestellten und bildmäßig bestrahlten Aufzeichnungsmaterialien wurden einem Entwicklungstest unterworfen. Nach jeweils 20 m<sup>2</sup> unbelichteten Aufzeichnungsmaterials wurde eine belichtete Platte verarbeitet, um die Reproduzierbarkeit des Entwicklungsvorgangs zu kontrollieren. Der Entwickler wurde mit 30 ml Entwickler pro Quadratmeter Aufzeichnungsmaterial regeneriert. Die folgende Tabelle 4 gibt an, nach wievielen Quadratmetern der Entwickler bei den einzelnen Aufzeichnungsmaterialien erschöpft war. Dabei wurde der Entwickler als erschöpft angesehen, wenn aus der strahlungsempfindlichen Schicht des Aufzeichnungsmaterials stammende Reste sich zu größeren Teilchen zusammenlagern, die im Entwickler nicht mehr löslich sind und durch die Bürsten und Walzen des Entwicklungsmaschine auf die Platten zurück übertragen werden ("Redeponierung").

Tabelle 4

| Entwicklererschöpfung nach m <sup>2</sup> verarbeiteter Druckplatten |    |     |     |      |     |     |      |     |    |    |    |      |
|--|----|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|----|----|----|------|
| Beispiel Nr.   | 24 | 25  | 26  | 27   | 28  | 29  | 30   | 31  | 32 | 33 | 34 | 35   |
| m <sup>2</sup>   | 85 | 120 | 160 | >200 | 100 | 140 | >200 | 190 | 65 | 60 | 30 | >200 |

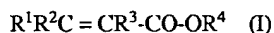
Um die Eigenschaften und das Verhalten der Druckplatten zu prüfen, wurden einige der beschriebenen strahlungsempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien in einem digitalen Druckplattenbelichter ®Polaris 100 der Agfa-Gevaert AG, der mit einem bei 532 nm emittierenden, frequenzverdoppelten Nd-YAG-Laser ausgestattet war, vergleichbar bildmäßig bestrahlt (3 Stufen gedeckt im Graustufenkeil mit einer Graustufendichtedifferenz  $\Delta D = 0,15$ ). Nach der Entwicklung wurden die Druckplatten auf eine Druckmaschine GTO der Heidelberger Druckmaschinen AG montiert. Die maximale Druckauflage wurde als erreicht angesehen, wenn in einem Testfeld mit einer Flächendeckung von 40% (Tonwert) der Tonwert um mehr als 5% abgenommen hatte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

| Beispiel Nr.       | 25  | 26 | 27  | 28  | 29  | 30   | 31   | 35   |
|--------------------|-----|----|-----|-----|-----|------|------|------|
| Auflage in Tausend | 210 | 80 | 140 | 170 | 130 | >250 | >250 | >250 |

## Patentansprüche

1. Dispergiertes Pigment, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mit einem Gemisch aus mindestens einem Polymer mit Polyvinylalkohol-, Polyvinylether- und/oder Polyvinylacetal-Einheiten sowie mindestens einem Polymer auf Acrylatbasis dispergiert ist.
2. Dispergiertes Pigment gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis der zum Dispergieren verwendeten Polymere mit Polyvinylalkohol-, Polyvinylether- und/oder Polyvinylacetal-Einheiten zu den Polymeren auf Acrylatbasis allgemein 1 : 10 bis 10 : 1, bevorzugt 4 : 1 bis 1 : 4, beträgt.
3. Dispergiertes Pigment gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, das Polymer auf Acrylatbasis Einheiten aus Monomeren der Formel



umfaßt, wobei

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder eine Ethylgruppe stehen,

R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)Alkyl- oder eine (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Arylgruppe ist, und

R<sup>4</sup> ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxy- oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkoxygruppe(n) substituierte geradkettige oder verzweigte (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)Alkyl-, eine geradkettige oder verzweigte (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)Alkenyl-, eine (C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>)Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls mit einer (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)Aralkenyl- und/oder (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)Alkenylgruppe substituierte (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)Arylgruppe ist.

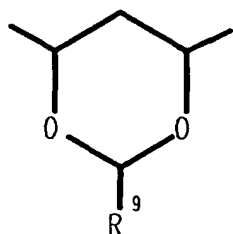
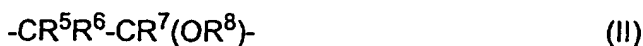
4. Dispergiertes Pigment gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer auf Acrylatbasis ein Co- oder Terpolymer ist, das Einheiten aus zwei oder drei verschiedenen Monomeren der Formel (I) enthält.

5. Dispergiertes Pigment gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Co- und Terpolymere Einheiten aus Monomeren mit R<sup>4</sup> = H neben Einheiten aus Monomeren mit R<sup>4</sup> ≠ H enthalten.

6. Dispergiertes Pigment gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Copolymer ein Methacrylsäure/Methylmethacrylat-Copolymer und das Terpolymer ein Methacrylsäure/(2-Hydroxy-ethyl)-methacrylat/Allylmethacrylat- oder ein Methacrylsäure/Methylmethacrylat/Butyl- oder Hexylmethacrylat-Terpolymer ist.

7. Dispergiertes Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer auf Acrylatbasis ein mittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 1.000 bis 1.000.000, bevorzugt von 3.000 bis 500.000, besonders bevorzugt von 5.000 bis 200.000, haben.

8. Dispergiertes Pigment gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit Polyvinylalkohol-, Polyvinylether- und/oder Polyvinylacetal-Einheiten aus Einheiten mindestens einer der Formeln (II) und (III)



(III)

besteht bzw. diese umfaßt, wobei

$\text{R}^5$  bis  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )Alkylgruppe stehen,  $\text{R}^8$  ein Wasserstoffatom, eine ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ )Alkylgruppe, eine gegebenenfalls endständig mit einer Carboxygruppe substituierte ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ )Alkanoyl-, ( $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ )Alkenoyl- oder ( $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ )Alkinoylgruppe, eine Gruppe der Formel  $-\text{CHR}^{10}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$  oder  $-\text{CH}_2-[\text{CHR}^{10}-\text{CH}_2-\text{O}]_m-\text{H}$ , worin die Reste  $\text{R}^{10}$  identisch oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe stehen und m und o eine ganze Zahl von 1 bis 20 darstellen, oder eine mit einer oder mehreren Hydroxy- und/oder Carboxygruppen substituierte ( $\text{C}_7$ - $\text{C}_{11}$ )Aroylgruppe ist,  $\text{R}^9$  ein Wasserstoffatom, eine ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ )Alkylgruppe oder eine Gruppe der Formel  $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{H}$ , worin n eine ganze Zahl von 1 bis 20 darstellt, ist.

9. Dispergiertes Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit Einheiten aus Monomeren der Formeln (II) und/oder (III) ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 1.000 bis 2.000.000, bevorzugt 3.000 bis 1.000.000, besonders bevorzugt 5.000 bis 500.000, hat.

10. Verwendung des dispergierten Pigments gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in positiv oder negativ arbeitenden oder umkehrbaren strahlungsempfindlichen Gemischen, in härtbaren Druckfarben, in härtbaren Ink-jet-Tinten, in Beschichtungen für Schichtübertragungsmaterialien oder in elektrophotographischen Tonern.

11. Strahlungsempfindliches Gemisch, das als wesentliche Bestandteile a) mindestens ein polymeres Bindemittel, das in organischen Beschichtungslösemitteln löslich, in Wasser unlöslich, in wäßrig-alkalischen Lösungen dagegen löslich oder zumindest quellbar ist, b) mindestens eine additionspolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindung, c) mindestens einen Photopolymerisationsinitiator sowie d) mindestens ein Pigment enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment ein dispergiertes Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 ist.

12. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Bindemittel a) ein Bindemittel mit seitenständigen Carboxygruppen ist, bevorzugt ein Copolymer mit Einheiten aus (Meth)acrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäurehalbester oder ein Polymer mit Hydroxy-, Sulfo-, Phosphono-, Sulfamoyl- oder Polyalkoxylatgruppen, von denen einige oder alle mit cyclischen Di- oder Polycarbonsäureanhydriden umgesetzt sind.

13. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Bindemittel a) 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungsempfindlichen Gemisches, beträgt.

14. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der polymerisierbaren Verbindungen b) 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungsempfindlichen Gemisches, beträgt.

15. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Photoinitiatoren einschließlich eventuell vorhandener Coinitiatoren 0,01 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 10,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungsempfindlichen Gemisches, beträgt.

16. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus einem Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 15 besteht.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**